



TITLE:

Studies on the Organic Reactions in the Synthesis of Diphenylalkane Derivatives(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Nozaki, Yoko

CITATION:

Nozaki, Yoko. Studies on the Organic Reactions in the Synthesis of Diphenylalkane Derivatives. 京都大学, 1961, 工学博士

ISSUE DATE:

1961-09-26

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/210791>

RIGHT:

氏 名	野 崎 洋 子 の ぎ き よ う こ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 3 5 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 36 年 9 月 26 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Studies on the Organic Reactions in the Synthesis of Diphenylalkane Derivatives (ジフェニルアルカン誘導体の合成における有機反応に関する研究)
論 文 調 査 委 員	(主 査) 教 授 穴 戸 圭 一 教 授 小 田 良 平 教 授 古 川 淳 二

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はジフェニルアルカン誘導体の合成に関する種々の有機反応を取り扱った研究をまとめたもので、緒論、結言のほか6章よりなっている。

緒論では著者が本研究をとりあげた動機と研究成果の概要をまとめている。

第1章はヘキセストロールジメチルエーテルのフリーデル・クラフツ反応アシル化に関するものである。塩化アルミニウムの存在で、このジメチルエーテル体に塩化アセチル2モルを働かせると良好な収率で3,3'-ジアセチルヘキセストロールジメチルエーテルが得られることを発見しついで同様の反応を一連の脂肪酸塩化物を用いて行ない、数種の3,3'-ジアシル体を得ている。これらのケトン体はいずれも文献未記載のものである。

第2章には前章の製品3,3'-ジアシルヘキセストロール・ジメチルエーテルを用い、二、三の有機反応を適用してヘキセストロール核置換体を合成した結果が記載されている。

まずこのジケトン体をウォルフ・キッシュナー法で還元し、対応する3,3'-ジアルキルヘキセストロールジメチルエーテルを得る。つぎにヨウ化水素酸で処理し3,3'-ジアルキルヘキセストロールに導く。本法により合成した化合物のうち3,3'-ジ正プロピル体を除く他のジアルキルヘキセストロールすなわち、3,3'-ジエチル、3,3'-ジ正ブチル、3,3'-ジイソブチル体などは文献未記載のものである。また3,3'-ジアセチルヘキセストロールジメチルエーテルをオキシムとし、ベックマン転位によりアセトアミド体に導き、加水分解して3,3'-ジアミノヘキセストロールジメチルエーテル塩酸塩を新たに合成している。しかし遊離アミノ化合物は不安定で純粋には得られず、なおまた3,3'-ジアセチルヘキセストロールジメチルエーテルを酸化して3,3'-ジカルボキシ体とする試みは成功しなかったことを述べている。

第3章にはヘキセストロールおよびその低級同族体であるブテストロールの3,3'位にハロゲンを導入した形の新化合物の合成が記されている。これらのものは発情作用を示さずに、ホルモン系の平衡にのみ寄与するような生理作用が期待される。

メタ-ハロ-パラ-メトキシ-プロピオフェノンおよび対応するアセトフェノン体より、還元、臭素化を経て1-アリール-1-ブromアルカンを得、鉄粉の水懸濁液の作用で脱臭素縮合させて3,3'-ジハロヘキセストロールおよび対応するブテストロールのジメチルエーテルを合成している。3,3'-ジフルオル体およびジクロル体においては、ヨウ化水素酸の作用により容易に脱メチル反応が行なわれ、目的のヘキセストロールおよびブテストロール化合物が得られ、一方、3,3'-ジブromジメチルエーテル体では、ヨウ化水素酸の還元作用により核の臭素が失なわれて、置換基をもたない、ヘキセストロールそのものが生成することを見いだしている。

第4章では前章ヘキセストロール誘導体の合成における脱ハロゲン縮合過程の反応機構についてのべている。すなわちこの反応は、中間に置換されたベンジル遊離基を経由するものと考えられるので、簡単のため塩化ベンジルと鉄粉の水懸濁液との反応を取りあげ、これをアンスラセンの共存下に行なうことにより、遊離のベンジル基をアンスラセンで捕捉することを試み、生成物を種々の方法で分別した結果、トルエン、ベンジルアルコール、1,2-ジフェニルエタン、アンスラキノンのほか、9,10-ジベンジル-9,10-ジヒドロアンスラセンおよび融点を異にする二種類の10,10'-ジベンジル-9,9',10,10'-テトラヒドロ-9,9'-ビアンスリルの立体異性体を得ている。これらのジヒドロアンスラセン化合物はいずれもベンジル遊離基がアンスラセンに付加して生じたものであって、イオン機構による生成物でないことを明らかにし、したがってアンスラセンが存在しない場合に主として生成する1,2-ジフェニルエタン系化合物は、ベンジル遊離基が二量体化したものと結論している。

第5章では、塩化トリベンジルスズの熱分解によって生じる遊離基とアンスラセンとの反応が研究されている。反応生成物を種々の方法で分別した結果、二種類の10,10'-ジベンジル-9,9',10,10'-テトラヒドロ-9,9'-ビアンスリルの立体異性体のほかに9-ベンジルアンスラセン、9,10-ジベンジルアンスラセン、9,9,10-トリベンジル-9,10-ジヒドロアンスラセンが得られている。後三者の炭化水素は、いずれもアンスラセンにベンジル基が付加して生じた新しい遊離基がその水素原子をひきぬかれて生成するものであって、この水素のひきぬきはベンジル基以外に、何らかの反応性に富む遊離基が傍生していることを証明するものであるとしている。これらの実験結果は上記有機スズ化合物のポリ(塩化ビニル)に対する熱安定作用の機構に関し興味ある知見を与えるものである。

第6章では臭化パラおよびオルト-キシリレンの縮合反応についてのべている。臭化パラ-キシリレンを鉄粉の水懸濁液で処理すると、350°においても融解せずほとんどの有機溶媒に不溶の高分子化合物が得られることを見いだしている。ここでは第5章にのべたような機構によりまずパラキシリレンが生成し、それが直ちに重合して多数のパラキシリレンが線状に連結された重合体が生成しているものと推定している。

臭化オルト-キシリレンは同様な処理によりはるかに低分子量の可溶性重合体を与える。

なお臭化オルト-キシリレンとベンゼン系化合物とのフリーデル・クラフツ反応により、アンスラセン体の新しい合成法が得られる可能性に着目し実験を行なっているが、塩化アルミニウムの存在では臭化オルト-キシリレンの開裂がおこってジフェニルメタン誘導体が多量に傍生することを認めている。また四塩化チタンでベンゼンとの縮合を行なうとアンスラセンやジフェニルメタンは生じないで、オルト-ジベンジルベンゼンのみを得られることを知り、なお他のルイス酸を用いた場合について検討している。

論文審査の結果の要旨

ジフェニルアルカンの一誘導体であるヘキセストロールは天然卵胞ホルモンと酷似した生理作用を有するが、著者は本研究において、前半、すなわち第1章から第3章まではその種々なる核置換体の合成を行ない、生理作用の点で興味あると思われる多数の新化合物を製取し、その反応に検討を加えている。またヘキセストロールの母核をなす1,2-ジフェニルエタンを得るには、塩化ベンジルを鉄粉の水懸濁液で処理する方法があるが、その反応機構に関する研究が第4章および第5章に記載されている。第6章では1,2-ジフェニルエタン骨格を持つ高分子化合物ポリ-キシリレンの新合成法がのべられており、またこれと関連して臭化オルト-キシリレンのフリーデル・クラフツ反応に関する研究結果が記載されている。

要するにこの研究は、ジフェニルアルカン系化合物の製取、反応機構に対して貴重な資料と指針を与えたもので、工学上ならびに實際上寄与するところがすくなくない。したがって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。